Untersuchungen in der Dekalonreihe

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde,

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

von

Brigitta Krätschell

aus Berlin-Heinersdorf.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1934
Tag der Promotion: 8. Februar 1935.

1935

138

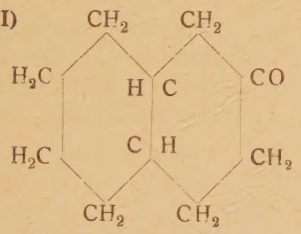
Referenten: Prof. Dr. Binz
Prof. Dr. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

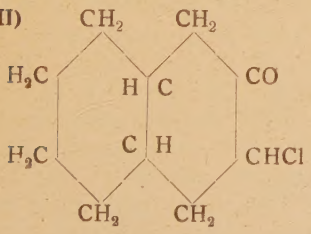
Im Hinblick auf die Struktur der Sterine und Gallensäuren war es von Interesse zu untersuchen, ob es möglich ist, das diesen Naturstoffen zugrunde liegende Ringsystem durch Angliederung eines Fünf- und eines Sechsringes an das Dekahydronaphtalin aufzubauen. Als geeignetes Ausgangsmaterial bot sich das leicht zugängliche trans-ß-Dekalon (I), das sich aus dem käuflichen trans-ß-Dekalol (Smp. 75°) nach Hückel [1]) bequem herstellen läßt.

(I)

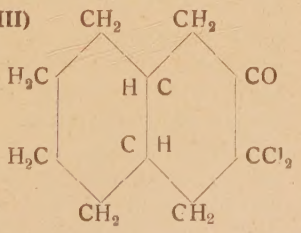


Das trans-ß-Dekalon wurde zunächst chloriert. Dabei entstand ein schwer zu entwirrendes Gemisch, aus dem sich drei einheitliche Verbindungen isolieren ließen, das 3-Chlor-trans-ß-dekalon (II), das 3,3-Dichlor-trans-ß-Dekalon (III) und der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{26}$(IV), der sich offenbar aus zwei Molekülen

(II)

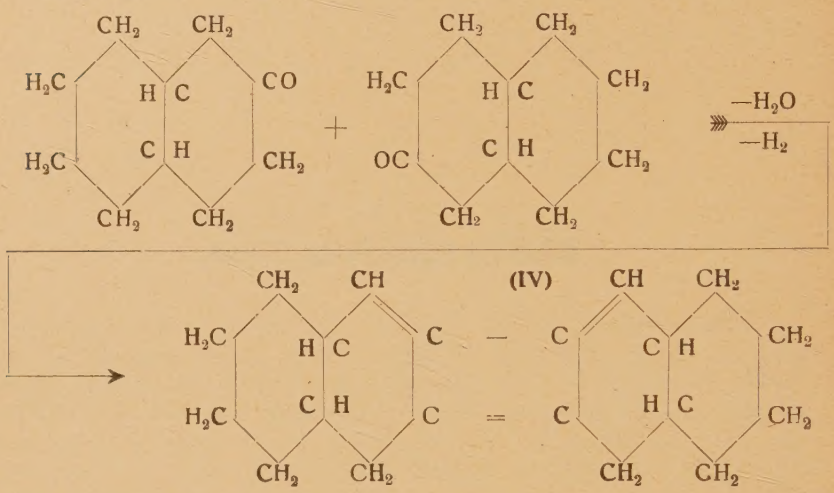


(III)

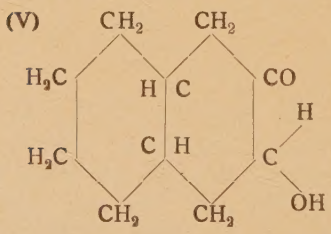


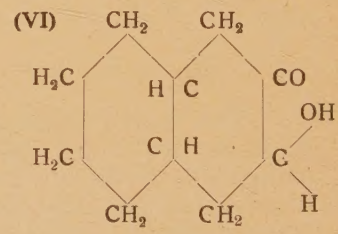
[1]). Hückel, A. **441**, 19 (1925)

des Dekalons unter der wasserentziehenden Wirkung des sich entwickelnden Chlorwasserstoffs und der Oxydierenden des Chlors in folgender Weise gebildet hatte:



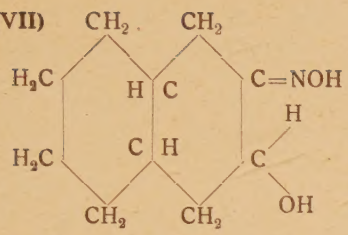
Vom 3-Chlor-trans-ß-dekalon (II) wurde nur eine Form erhalten, obwohl theoretisch zwei Stereoisomere möglich sind. Bei der Verseifung lieferte dieses Chlordekalon das entsprechende 3-Oxy-trans-ß-dekalon in zwei stereoisomeren Formen (V u. VI), von



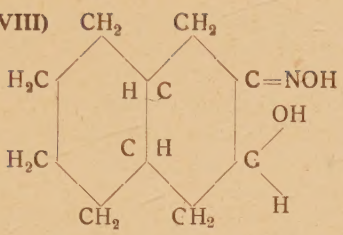


denen die eine bei 84°, die andere bei 134° schmolz. Das bei 134° schmelzende Oxyketon bildete sich auch unmittelbar aus Dekalon beim Schütteln mit Chlorwasser in der Kälte. Beide Oxyketone konnten durch die zugehörigen Oxime (VII u. VIII) deren Schmelzpunkte bei 183° bezw. 192° liegen, gekennzeichnet werden. Bei dem Versuch, die bei 134° schmelzende Form mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridinlösung zu verestern, trat Umwandlung in die bei 84° schmelzende Form ein; Acylierung fand nicht statt. Auch die bei 84° schmelzende Form widerstand allen Acylierungsversuchen in Pyridin. Es war zu erwarten, daß unter

(VII)



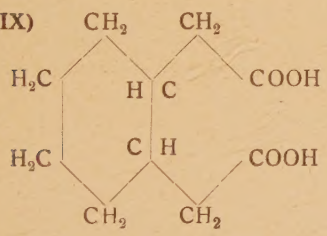
(VIII)



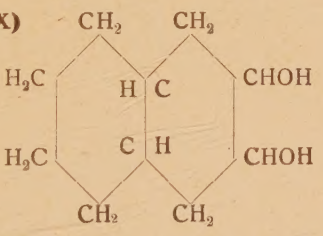
der hydroxylumlagernden Wirkung des Pyridins sich die niedriger schmelzende Form zum Teil in die höherschmelzende zurückwandeln würde. Dies trat aber nicht ein, woraus zu entnehmen ist, daß die hochschmelzende Form labiler ist, und daß das entsprechende Chlordekalon ebenfalls die labilere Form der beiden möglichen Raumisomeren darstellt. Welche Konfiguration dem erhaltenen Chlordekalon und den beiden Oxydekalonen zugesprochen werden muß, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Die niedrigschmelzende Form der Oxydekalone lieferte bei der Oxydation die von Leroux [1]) beschriebene Cyclohexan-trans-1,2-di-essigsäure (IX). Das hochschmelzende Oxydekalon

(IX)

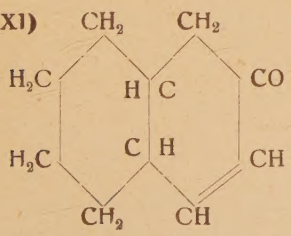


(X)



ließ sich mit Natriumamalgam zu dem von Leroux aus 2,3-Dibromdekalin dargestellten 2,3-Dioxy-trans-dekalin (X) reduzieren. Diese Zusammenhänge beweisen die Richtigkeit der Annahme, daß im Chlordekalon und in den Oxydekalonen die hinzugetretenen Substituenten in die 3-Stellung gegangen waren.

(XI)

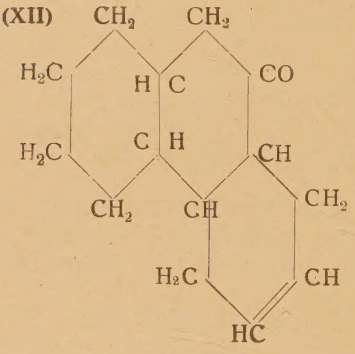


Das Oxydekalon (Smp.84°) wurde durch Wasserabspaltung in das Δ^3-trans-Oktalon (XI) übergeführt (Sdp.$_{12}$131°). Es zeigt gegen Brom ungesättigtes Verhalten. Die Konfiguration der

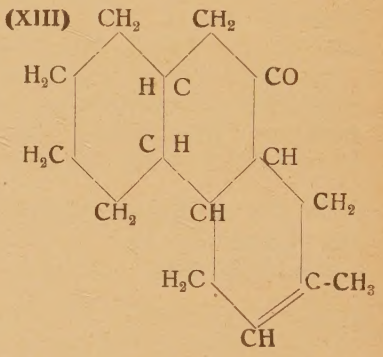
[1]) C.1911,I,318.

Wasserstoffatome an der Doppelbindung muß bis zur Klärung der Konfiguration des zugehörigen Oxydekalons zurückgestellt werden. Das Δ^3-trans-Oktalon enthält ein System von drei Kohlenstoffatomen, das nach den Erfahrungen von Diels einer Diensynthese zugänglich sein mußte. Demgemäß bildete sich mit Butadien ein Addukt $C_{14}H_{20}O$ (XII), das als Δ^3-Dodekahydro-phenanthrenon-14 anzusprechen ist. Jsopren lagerte sich entsprechend zum Δ^3-Dodekahydro-3- oder 4-methylphenanthrenon-14 an (XIII u. XIV). Wo die Methylgruppe sitzt, ließ sich bis jetzt nicht bestimmen.

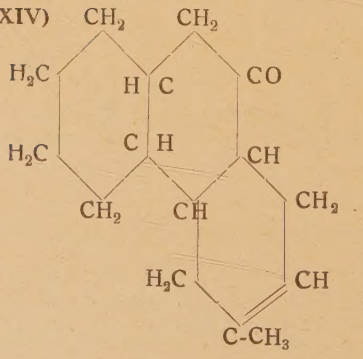
(XII)



(XIII)

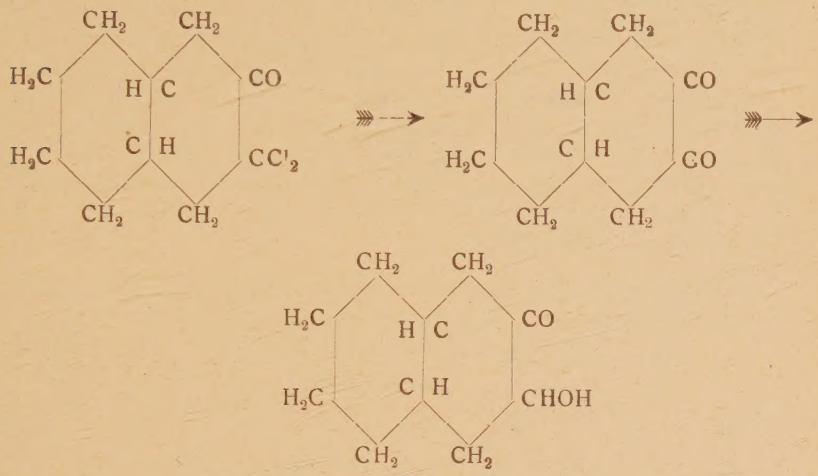


(XIV)

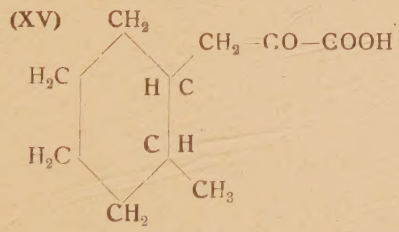


Da die Ausbeute an 3-Chlor-dekalon gering und somit die Beschaffung des für die Diensynthese nötigen Δ^3-Oktalons aus

dem bei der Chlorierung entstandenen 3,3-Dichlor-trans-ß-dekalon (III) in folgender Weise zu bereiten:



Dieser Plan erwies sich aber als undurchführbar, weil das 3,3-Dichlor-trans-ß-dekalon bei der Verseifung zur 1-Methyl-trans-cyclohexanyl-2-brenztraubensäure aufgespalten wurde, die durch ihren Methylester (Smp.48°) charakterisiert werden konnte. Damit

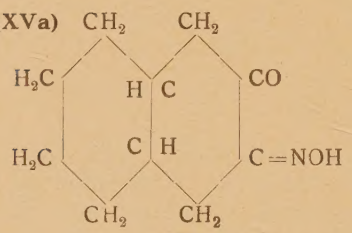


war die Struktur des Dichlordekalons festgelegt. Die leichte Spaltbarkeit des Ringes erklärt sich aus der, durch die Transkonfiguration bedingten räumlichen Lagerung der Kohlenstoffatome. Daher mißlang auch der Versuch, den Ring durch Abspaltung von Wasser zwischen Carboxyl- und Methylgruppe wieder zu schließen, um auf diese Weise das gewünschte Diketon doch noch zu erhalten. Es trat zwar Wasserabspaltung ein, doch vollzog sich diese zwischen zwei Molekülen der Säure unter Bildung einer Verbindung $C_{20}H_{28}O_4$, die sich durch Kochen mit Wasser wieder in die ursprüngliche Säure zurückverwandeln ließ. Bei der Dehydrierung des bimolekularen Anhydrids entstanden zwei

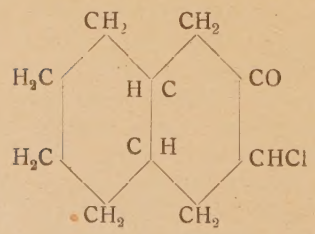
Verbindungen, eine farblose vom Schmelzpunkt 176°, die wegen zu geringer Ausbeute nicht analysiert werden konnte, und eine aus gelben Schuppen bestehende Substanz $C_{20}H_{18}O_4$ (Smp. 229°), die gegenüber der Muttersubstanz $C_{20}H_{28}O_4$ zehn Wasserstoffatome verloren hatte. Die vollständige Dehydrierung der beiden Cyclohexanringe hätte eine Abnahme um 12 Wasserstoffatome ergeben müssen. Man darf daraus schließen, daß mindestens ein Ringkohlenstoffatom an der Anhydrisierung beteiligt ist, so daß eine vollständige Aromatisierung des einen Ringes nicht möglich war, ohne daß man mit Sicherheit sagen könnte, in welcher Weise dies geschehen ist.

Das vergeblich gesuchte 2,3-Dioxodekalin sollte nunmehr durch Oximierung von trans-ß-Dekalon dargestellt werden. Das zu erwartende Oxim (XVa) konnte aber weder durch Einwirkung von Amylnitrit noch mit Hilfe von salpetriger Säure erhalten werden. Im ersten Falle entstanden undefinierbare Schmieren, im zweiten trat Oxydation zu Cyclohexan-trans-diessigsäure ein

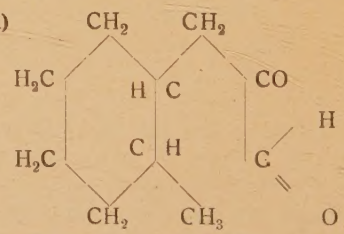
(XVa)



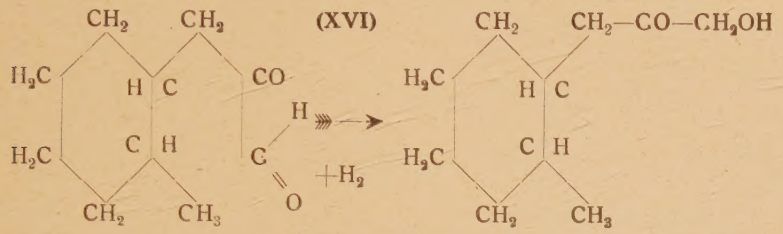
Nachdem sich die Möglichkeit, von 3,3-Dichlordekalon zum Δ^3-Oktalon zu gelangen, als nicht realisierbar herausgestellt hatte, wurde versucht, vom 3-Chlor-trans-ß-Dekalon unter Uebersprungung der Zwischenstufe des 3-Oxy-dekalons unmittelbar durch Chlorwasserstoffentziehung zum Δ^3-Oktalon zu kommen. Allein es zeigte sich, daß unter der Wirkung des dazu verwendeten starken Alkalis wiederum Ringsprengung erfolgt war, denn es entstanden das 1-Methyl-cyclohexanyl-2-oxyaceton (XVI) und die schon früher aus 3,3-Dichlordekalon erhaltene 1-Methyl-cyclohexanyl-2-brenztraubensäure (XVII). Dieses Verhalten ist nur so zu erklären, daß das 3-Chlor-trans-ß-dekalon zunächst zum

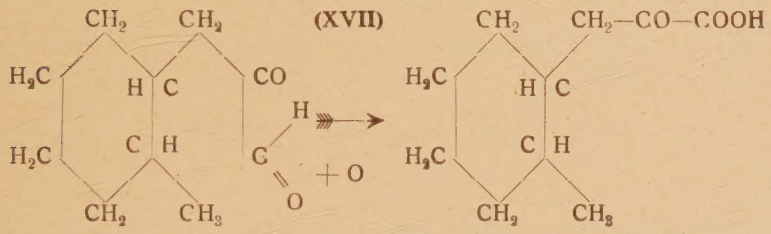


(XVIIa)

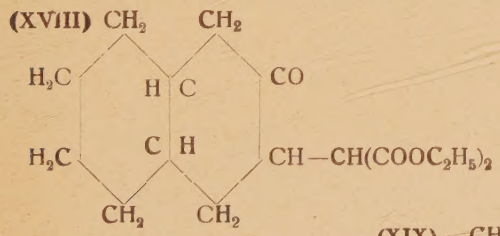


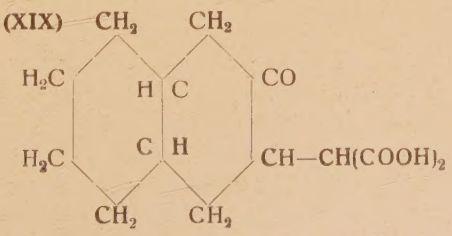
Aldehyd (XVIIa) gespalten wird, und daß dieser dann Dismutation zu Säure und Alkohol erfährt:



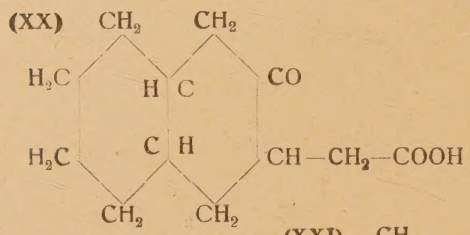


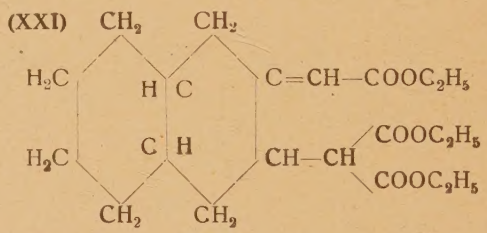
Die vorstehenden Versuchsergebnisse zeigen, daß der Anschluß eines Sechsringes an das Ringsystem des Dekalons möglich ist. Es war nunmehr die Frage zu lösen, ob sich auch ein Fünfring angliedern läßt. Als Ausgangsstoff dafür diente das 3-Chlordekalon, das mit Natriummalonester zur Reaktion gebracht wurde. Dabei bildete sich der trans-ß-Dekalonyl-3-molonester (XVIII), der sich nach Verseifung zur trans-ß-Dekalonyl-3-molon-



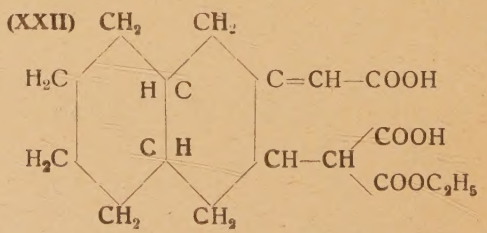


säure (XIX) durch Kohlendioxydabspaltung in die trans-ß-Dekalonyl-3-essigsäure (XX) überführen ließ. Bei der Umsetzung des



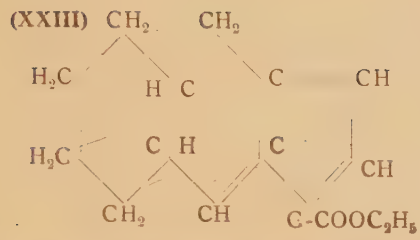


Chlordekalons mit Natriummalonester war noch ein zweites Umsetzungsprodukt $C_{21}H_{32}O_6$ entstanden, dessen Zusammensetzung darauf hindeutete, daß das Chlordekalon sich mit zwei Mol Natriummalonester umgesetzt hatte und daß dabei eine Carbäthoxylgruppe verloren gegangen war. Es lag somit der Dekalyliden-2-glyoxylsäureester-3-malonsäureester (XXI) vor. An diesem Ester, dessen Doppelbindung durch Bromaddition zu erkennen war, ließen sich aber nur zwei Carbäthoxylgruppen verseifen, denn es entstand der Tricarbonsäuremonoäthylester, $C_{17}H_{24}O_6$ (XXII).



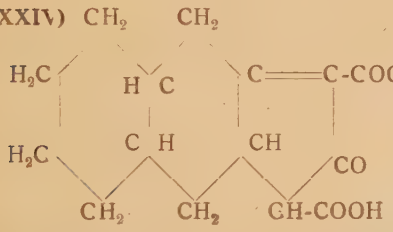
Dieser Dekalyliden-2-glyoxylsäure-3-malonsäuremonoäthylester gab beim trocknen Erhitzen zwei Verbindungen, von denen die erste, ein Carbonsäureester $C_{16}H_{20}O_2$ (XXIII), dadurch entstand, daß aus XXII ein Mol Kohlendioxyd und zwei Mol Wasser abgespalten werden, wobei zur Bildung des zweiten Mols Wasser auch zwei

(XXIII)

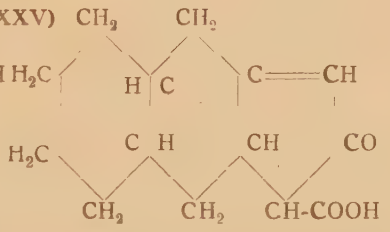


Wasserstoffatome des Dekalinringes herangezogen werden. Die zweite Verdindung war eine Dicarbonsäure $C_{14}H_{20}O_4$ (XXVI), deren Bildung aus XXII sich dadurch erklärt, daß die Carbäthoxylgruppe mit dem benachbarten Glyoxylsäurerest unter Alkoholabspaltung reagiert zu der Verbindung XXIV. Diese verliert ein

(XXIV)

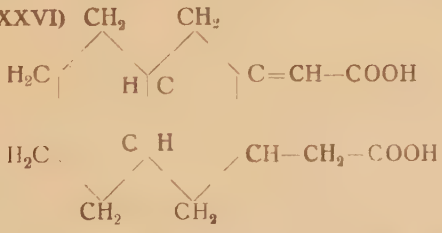


(XXV)



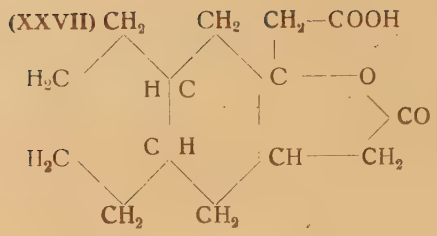
Mol Kohlendioxyd unter Bildung von XXV. Bei der Isolierung dieser Carbonsäure mit Hilfe von Natronlauge wird dann der Fünfring geöffnet unter Bildung des Natriumsalzes der Dekalyliden-2-glyoxyl-3-essigsäure (XXVI), die in saurer Lösung dann in

(XXVI)



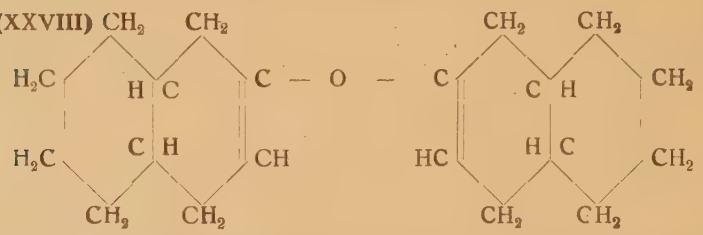
ihr Lacton (XXVII) übergeht. Es zeigt sich also, daß Natriummalonester mit der Carbonylgruppe des Dekalons, wenn auch unter Abspaltung einer Carbäthoxylgruppe reagiert. Der freie Malonester ist mit der Ketogruppe des Dekalons auch in Gegenwart von Chlorzink nicht zur Kondensation zu bringen. Vielmehr entsteht bei dem Versuch, trans-ß-Dekalon und Malonester zu ver-

(XXVII)



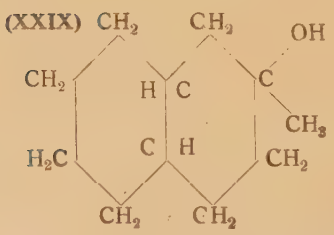
einigen, nur der Didekalonylenoläther (XXVIII).

(XXVIII)

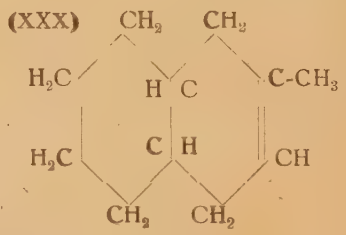


Schließlich wurde versucht, in das trans-ß-Dekalon durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid eine Methylgruppe einzuführen. Dies gelang auch. Das Umsetzungsprodukt war das eine der beiden möglichen 2-Methyl-2-dekalole, $C_{11}H_{20}O$ (XXIX).

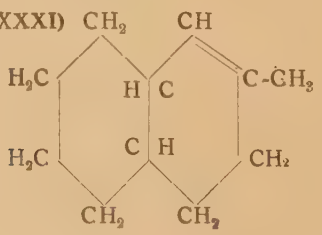
(XXIX)



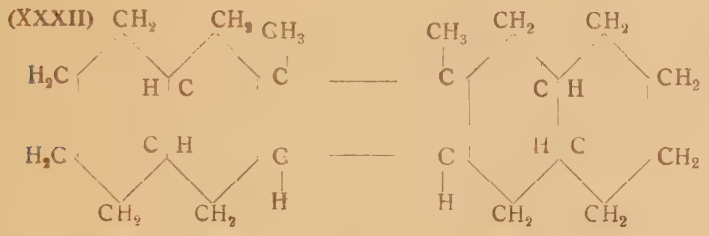
(XXX)

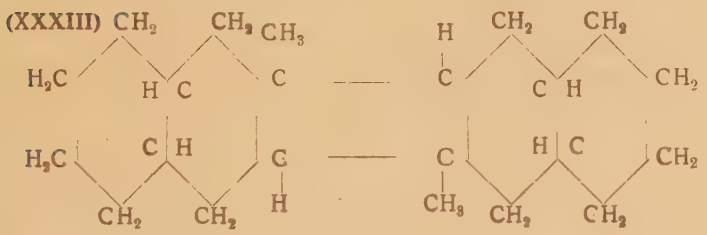


(XXXI)



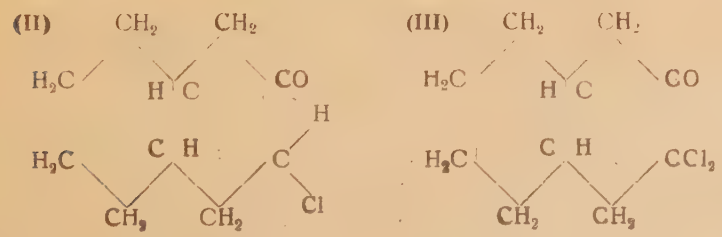
Durch Wasserentziehung ging daraus ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ hervor, dem die Struktur (XXX) eines 2-Methyl-Δ2-oktalins oder eines 2-Methyl-Δ1-oktalins (XXXI) zukommt. Die dritte Möglichkeit, daß ein 2-Methylen-dekalin vorliegt, scheidet aus, weil in diesem Falle bei der Oxydation 2-Dekalon hätte zurückgebildet werden müssen. Außerdem entstand bei der Wasserentziehung ein gesättigter Kohlenwasserstoff von doppelter Molekulargröße, dem entweder Formel XXXII oder Formel XXXIII zu erteilen ist.





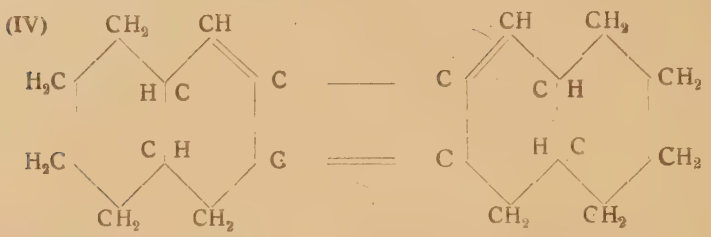
Zusammenfassung.

Durch Chlorierung von trans-ß-Dekalon werden erhalten 3-Chlor-trans-ß-dekalon (II), 3,3-Dichlor-trans-ß-dekalon (III) und



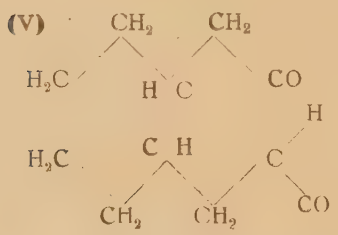
der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{36}$ (IV). Aus 3-Chlor--trans-ß-dekalon

(IV)

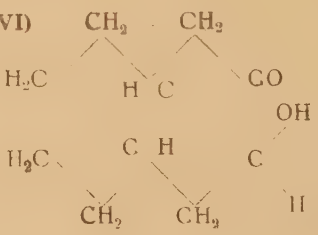


werden die beiden durch ihre Oxime gekennzeichneten, stereoisomeren Formen des 3-Oxy-trans- ß-dekalons erhalten (V und VI), unter anderen Bedingungen aber das 1-Methyl-cyclohexanyl-2-oxyaceton (VI) und die 1-Methyl-cyclohexanyl-2-brenztraubensäure (XVII), die auch aus dem 3,3-Dichlor-trans-ß-dekalon entstand. Δ3-Oxy-trans-ß-dekalon gab bei der Wasserentziehung 3-trans-Oktalon (XI), das mit Butadien zu Δ3-Dodekahydro-phenanthrenon -14 (XII), mit Jsopren zu Δ3-Dodekahydro-3-oder-4-

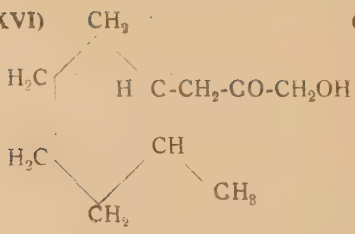
(V)



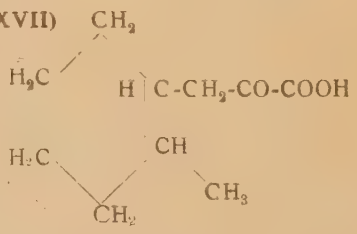
(VI)

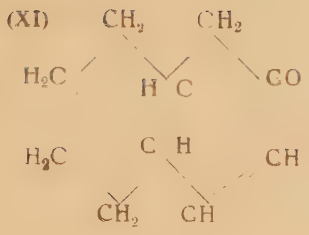


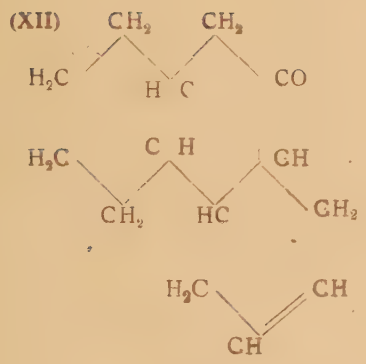
(XVI)

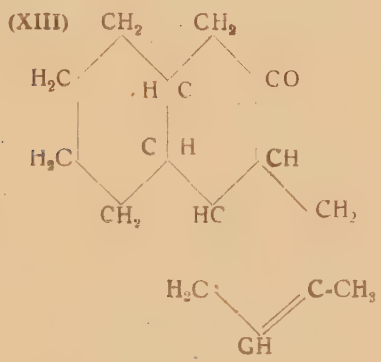


(XVII)



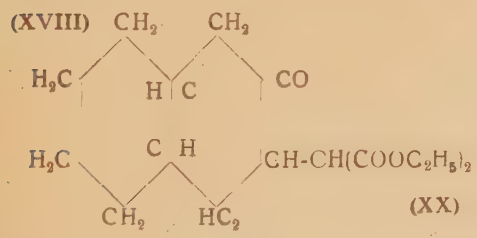


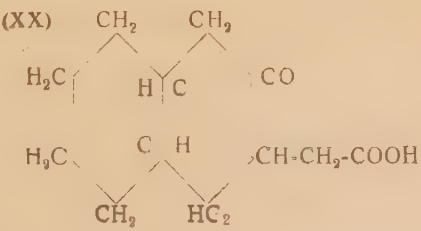




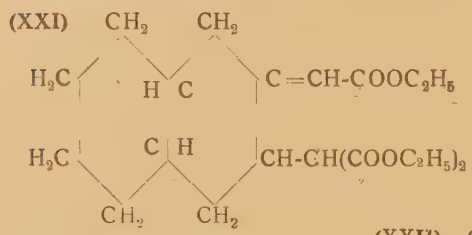
methylphenanthrenon-14 (XIII) umgesetzt wurde.

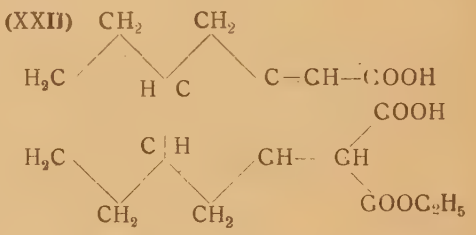
3-Chlordekalon lieferte mit Natriummalonester den trans-ß-Dekalonyl-3-malonester (XVIII), der nach Verseifung und Spal-



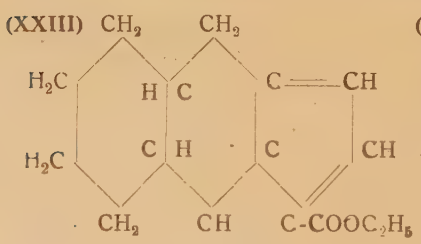


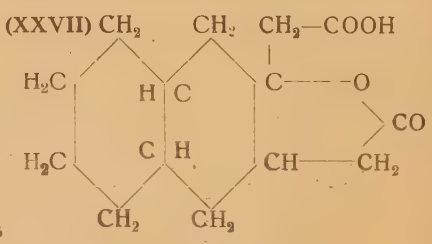
tung zur trans-ß-Dekalonyl-3-essigsäure (XX) führte. Neben trans-ß-Dekalonylmalonester wurde der Dekalyliden-2-glyoxylsäureester-3-malonsäureester (XXI) erhalten, der über den zugehörigen Tricarbonsäuremonoäthylester (XXII) in den Heptahydronaphtinden-

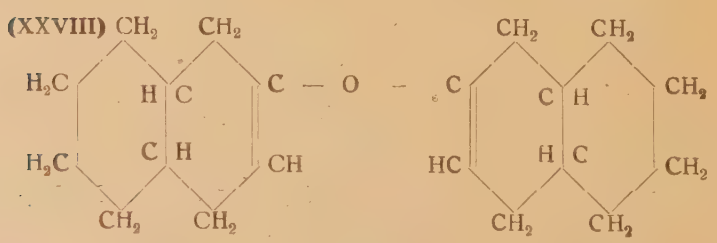




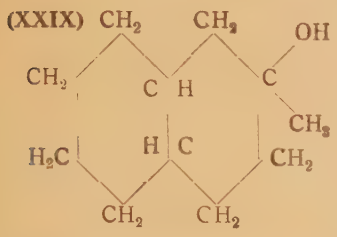
1-carbonsäureester (XXIII) und das δ-Lacton der Dekalyliden-2-glyoxylsäure 3-essigsäure (XXVII) verwandelt wurde. Dekalon reagiert mit Chlorzink unter Bildung des Didekalonylenoläthers



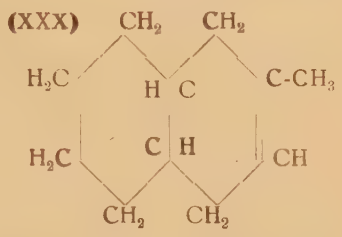




(XXVIII) Methylmagnesiumjodid zum 2-Methyl-2-dekalol (XXIX).

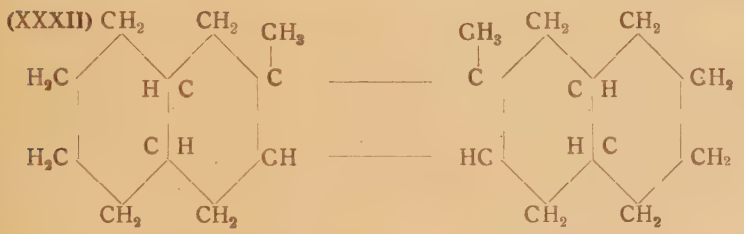


(XXX)



Dieses geht mit wasserentziehenden Mitteln in das 2-Methyl-△1-

(XXXII)



oder △2-oktalin (XXX)und den dimeren Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{36}$ über, für den Formel XXXII eine Strukturmöglichkeit wiedergibt.

Versuchsteil.

I. Chlorierung von trans-ß-Dekalon.

In die Lösung von 25 g trans-ß-Dekalon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Kühlung und fortwährendem Schütteln rund 4000 ccm Chlor eingeleitet. Als Katalysator wurden der Lösung einige Kristalle Jod beigetan und zur Bindung der Salzsäure 15 g Natriumbicarbonat. Nach Beendigung der Chlorierung wurde mehrere Male mit Wasser durchgeschüttelt, die Tetrachlorkohlenstoffschicht abgetrennt u. mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs wurde das zurückbleibende Oel destilliert. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 1.) 112-113°, 2.) 163-165°. Der Rückstand wurde im Hochvakum bei 0,4 mm destilliert, wobei zwei Fraktionen: 4.) 155-163° und 5.) 182-184° übergingen. Es blieb ein beträchtlicher, nicht destillierbarer Rückstand. Fraktion 112-113° ist Dekalon. Fraktion 163-165° kristallisierte. Beim Umkristallisieren aus Petroläther schieden sich weiße Nadeln von 3-Cl-trans-ß-Dekalon ab.

Schmelzpunkt 91°. Die Kristalle sind leicht löslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol.

Ausbeute: 5,3 g.

0,1390 g Substanz: 0,1076 g Ag Cl.-
gef.: 19,00 % Cl
ber.: 19,15 % Cl für $C_{10}H_{15}O$ Cl

3,817 mg Substanz: 9,050 mg CO_2; 2,766 mg H_2O.-
gef.: 64,66 % C 8,11 % H
ber.: 64,31 % C 8,10 % H für $C_{10}H_{15}O$ Cl

Fraktion 155-163/0,4 mm kristallisierte ebenfalls. Die weißen, nadelförmigen aus trans-3,3-Dichlor-ß-dekalon bestehenden Kristalle werden aus wenig Aether umkristallisiert. Sie lösen sich leicht in Aether, schwerer in Petroläther und Alkohol. Schmelzpunkt 137°, Ausbeute: 1 g.

5,438 mg Substanz: 7,130 mg Ag Cl.—
gef.: 32,17 % Cl
ber.: 32,12 % Cl für $C_{10}H_{14}O$ Cl

0,1097 g Substanz: 0,2183 g CO_2; 0,0628 g H_2O.-
gef.: 54,27 % C 6,41 % H
ber.: 54,29 % C 6,38 % H für $C_{10}H_{14}O\ Cl_2$

Fraktion 182-184°/0,4 mm ist ein dickes, gelbliches Oel, das Spuren von Halogen enthält, die trotz tagelangen Kochens mit konzentrierter Natronlauge nicht entfernt werden konnten.

Der nicht destillierbare Rückstand war eine dunkelbraune zähe Masse, die durch Kochen mit Methanol gereinigt wurde. Hierbei ging ein großer Teil in Lösung. Aus der Lösung fiel beim Erkalten ein gelbbraunes, dickflüssiges Oel aus. Es wurde von der übrigen Lösung abgetrennt und durch scharfes Absaugen vom Methanol befreit. Nach wochenlangem Stehen schieden sich aus dem Oel Kristalle ab. Sie wurden durch Absaugen vom Oel getrennt und aus Methanol umkristallisiert. Es sind glänzende, weiße Schuppen eines Kohlenwasserstoffs, $C_{20}H_{26}$, die sich leicht in Aether und Petroläther, schwerer in Methanol und Aethylalkohol lösen.
Schmelzpunkt 59°. Ausbeute: 1,5 g.
3,538 mg Substanz: 11,66 mg C_2O; 3,096 mg H_2O
gef.: 89,93 % C 9,79 % H
ber.: 90,15 % C 9,85 % H für $C_{20}H_{26}$.

Um die Ausbeute am Monochlordekalon zu verbessern, wurden mehrere Versuche angestellt, bei denen entweder ein anderes Lösungsmittel oder ein anderer Katalysator angewandt wurde.

Chlorierung von trans-ß-Dekalon mit Chlorwasser.

1. Ohne Katalysator.

10 g Dekalon wurden mit 1550 ccm 0,3 proz. Chlorwasser im Schütteltrichter geschüttelt, bis die gelbgrüne Farbe verschwunden war, was nach etwa 3 Stunden eintrat. Darauf wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, die Aetherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abgedunstet. Der Rückstand wurde destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

1.) 110-115°, 2.) 135-150°, 3.) 156-163°.

Es blieb ein hochsiedender zäher Rückstand. Fraktion 110-115° bestand aus Dekalon. Fraktion 135-150° kristallisierte. Die Kristalle wurden vom anhaftenden Oel befreit und aus viel Methanol umkristallisiert. Es sind staubfeine, glänzende, weiße Kristalle, von 3-Oxy-trans-ß-Dekalon, die sich weder in Aether, Petroläther, Chloroform noch Aethylalkohol lösen. Schmelzpunkt 134°,

Ausbeute: 0,3 g.
2,420 mg Substanz: 7,955 mg CO_2; 2,607 mg H_2O
gef.: 71,51 % C 9,61 % H
ber.: 71,43 % C 9,59 % H für $C_{10}H_{14}O_2$.

Fraktion 156-163 kristallisierte. Es war 3-Chlor-trans-ß-dekalon. Ausbeute: 0,2 g.

2. Mit Manganochlorid als Katalysator.

Die Chlorierung wurde genau so wie vorher ausgeführt. Es wurden 0,5 g Manganchlorid hinzugegeben. Die Chlorierung verlief schneller, das Ergebnis war aber dasselbe,

3. Mit Eisen als Katalysator.

Bei diesem Versuch ergab sich eine noch schlechtere Ausbeute an Chlordekalon.

Chlorierung mit Chlor-gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff.

10 g Dekalon in wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst wurden unter Eiskühlung mit 45 ccm Chlor-gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff versetzt und durchgeschüttelt. Nach dem Neutralisieren der Lösung mit Natronlauge wurde die Tetrachlorkohlenstoffschicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Tetrachlorkohlenstoff abgedampft. Das zurückbleibende Oel wurde wieder durch Destillation bezw. Umkristallisation gereinigt. Die Ausbeute an 3-Chlor-trans-ß-dekalon betrug 1 g.

Chlorierung in der Siedehitze von Tetrachlorkohlenstoff.

Die Lösung von 10 g Dekalon in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und dabei rund 1500 ccm Chlor eingeleitet. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei den anderen Versuchen. Die Ausbeute an 3-Chlor-trans-ß-dekalon betrug 0,3 g. Hauptsächlich wurde Dekalon wiedergewonnen, außerdem blieb bei der Fraktionierung ein hochsiedender nicht destillierbarer Rückstand.

Verseifung von 3-Chlor-trans-ß-dekalon zum 3-Oxy-trans-ß-dekalon

5 g 3-Chlor-trans-ß-dekalon wurden mit einer Lösung von 0,8 g Aetznatron in 400 ccm Wasser eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen fiel eine weiße, festzusammenbackende, harte Masse aus, die abgesaugt, zerkleinert und im Exsikkator getrocknet wurde. An der Löslichkeit in Methanol zeigte sich, daß das erhaltene Produkt aus zwei Substanzen be-

stand, die sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol von einander trennen ließen. Die ersten Kristallfraktionen bestanden nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol, aus dem bei der Chlorierung von Dekalon mit Chlorwasser erhaltenen 3-Oxy-trans-ß-dekalon. Die leichter löslichen Anteile enthielten ein bei 84° schmelzendes, isomeres Oxyketon, das durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wurde. Da dieses Oxyketon mit dem ersten und auch die zugehörigen Oxime keine Schmelzpunktsdepression gaben, kann es sich bei den beiden Verbindungen nur um Stereoisomerie handeln. Die Verbindung vom Smp. 84° ist löslich in Aether, Petroläther, Chloroform, Methanol. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung gibt keine Enolreaktion. Ausbeute: 0,6 g.

3,427 mg Substanz: 8,936 mg CO_2; 2,763 mg H_2O
gef.: 71,11 % C 9,90 % H
ber.: 71,43 % C 9,59 % H für $C_{10}H_{16}O_2$.

Oxime der 3-Oxy-trans-ß-dekalone.

0,5 g 3-Oxy-trans-ß-dekalon wurden in 50 ccm Methanol gelöst, mit 0,4 g Hxdrazinchlorhydrat und 0,4 g Natriumacetat versetzt und eine Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Bei Zugabe von Wasser fielen weiße Kristalle aus, die abgesaugt, getrocknet und aus Aether umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt: 192°. Löslich in Aether, Petroläther, Methanol. Ausbeute: 0,2 g.

6,581 mg Substanz: 0,4537 ccm N (22°,760 mm)
Gef.: 7,98 % N
Ber.: 7,65 % N für $C_{10}H_{17}O_2N$.

Das Oxim der isomeren Verbindung vom Smp. 84° wurde auf dieselbe Weise dargestellt. Es schmilzt bei 193°. Mischschmelzpunkt beider Oxime 190°.

Oxydation von 3-Oxy-trans-ß-dekalon (Smp. 84°)
mit Kaliumpermanganat zur Cyklohexan-trans-1,2-di-essigsäure.

3 g Oxydekalon wurden mit der Lösung von 3 g Kaliumpermanganat in 1000 ccm Wasser zusammengegossen und bis zur Braunfärbung der Lösung am Rückflußkühler gekocht. Nach Abfiltrieren des Braunsteinschlammes wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Aetherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether ver-

dampft. Es blieben weiße Kristalle zurück, die aus Aether umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 167°. Die Verbindung ist löslich in Sodalösung und in heißem Wasser. Sie gibt ein Bleisalz mit Bleiacetat, das im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslich ist. Eigenschaften und Analyse kennzeichnen die Verbindung als Cyklohexandiessigsäure. Ausbeute: 0,5 g.

3,220 mg Substanz: 7,063 mg CO_2; 2,365 mg H_2O
Gef.: 59,82 % C 8,21 % H
Ber.: 59,97 % C 8,06 % H für $C_{10}H_{16}O_4$.

0,0707 g Substanz: 7 ccm n/10 NaOH
Gef.: 28,0 mg NaOH
Ber.: 28,3 mg NaOH für $C_{10}H_{16}O_4$

Reduktion v. 3-Oxy-trans-ß-dekalon (Smp. 134°) m. Natriumamalgam

Zu der Lösung von 1 g Oxy-dekalon vom Smp. 134° in 200 ccm Methanol wurden 10 g 3%iges Natriumamalgam und wenig Wasser getan. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Quecksilber abfiltriert, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und im Vacuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert, die Aetherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abgedampft. Der weiße Rückstand wurde aus Aether umkristallisiert. Die Verbindung stimmte in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem in der Literatur [1]) als Dioxy-trans-dekalin beschriebenen Stoff überein. Schmelzpunkt: 141°. Ausbeute: 0,4 g.

5,103 mg Substanz: 13,185 mg CO_2; 4,830 mg H_2O.-
Gef.: 70,47 % C 10,59 % H
Ber: 70,55 % C 10,66 % H für $C_{10}H_{18}O_2$

Verseifung von 3-Chlor-trans-ß-dekalon mit starker Natronlauge.

8 g Chlordekalon wurden mit der Lösung von 3,4 g Aetznatron in 6 ccm Wasser eine Stunde lang gekocht, danach noch 10 g 40%ige Natronlauge hinzugefügt und weitere 2 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherauszug hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Aethers ein helles, dickflüssiges Oel, das bei 0,4 mm Druck destilliert wurde, wobei folgende beide Fraktionen aufgefangen wurden:

1.) 150—160°, 2.) 175—180°.

Beide Fraktionen kristallisierten. Die Kristalle der Fraktion 150-

[1]) Leroux, C. 1911, I, 318

160° waren nicht einheitlich. Sie wurden aus Aether umkristallisiert. Die zuerst und die zuletzt herauskommenden Kristalle wurden abgesaugt und für sich mehrere Male umkristallisiert. Die zuerst herauskommenden Kristalle haben den Schmelzpunkt 168°. Ausbeute 0,2 g.
Es ist 1-Methyl-cyklohexanyl-2-oxyaceton.

3,192 mg Substanz: 8,256 mg CO_2; 3,024 mg H_2O
Gef.: 70,54 % C 10,60 % H
Ber.: 70,54 % C 10,66 % H für $C_{10}H_{18}O_2$.

Die zuletzt ausfallenden, also leichter löslichen Kristalle schmelzen bei 134°, sie sind ebenso wie die Kristalle der Fraktion 175-180° mit dem bei 134° schmelzenden Verseifungsprodukt des 3,3-Dichlor-trans-ß-dekalons, der 1-Methyl-trans-cyklohexanyl-2-brenz-traubensäure, identisch.

1-Methyl-cyklohexanyl-2-brenztraubensäure.

0,6 g 3,3-Dichlor-trans-ß-dekalon wurden mit der Lösung von 0,3 g Aetznatron in 75 ccm Wasser übergossen und 1½ Stunden gekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure fielen Kristalle aus, die ausgeäthert wurden. Der Aetherauszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet der Aether abgedunstet und die weißen, nadelförmigen Kristalle aus Aether umkristallisiert. Schmelzpunkt 134°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform. Aus Petroläther und Wasser auch umkristallisierbar. In Sodalösung löslich. Aus ammoniakalischer Silberlösung wurde kein Silber freigemacht. Ausbeute: 0,4 g. Die Substanz wurde nach drei verschiedenen Methoden analysiert, ohne das übereinstimmende oder auch nur annähernd richtige Kohlenstoffwerte erzielt werden konnten. Aus der Analyse des Methylesters (s. S. 24) , sowie aus dem Ergebnis der Titration und der Mol.-Gew.-Best. geht eindeutig hervor, daß die angenommene 1-Methyl-cyklohexanyl-2-brenz-traubensäure vorliegt.

0,203 g Substanz: 10,6 ccm n/10 NaOH
Gef.: 42,4 mg NaOH, Ber.: 44,1 mg NaOH für $C_{10}H_{16}O_3$

Molekulargewichtsbestimmung in Campher:
6,1 mg Substanz: 64,1 mg Campher; 20,5° Depression
Gef.: 186 ber.: 184 für $C_{10}H_{16}O_3$.

1-Methylcyklohexanyl-2-brenztraubensäuremethylester

In die Lösung von 5 g der Säure $C_{10}H_{16}O_3$ in 100 ccm Methylalkohol wurde unter Eiskühlung 2 Stunden lang ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 49° hatte. Weiße, feine Nadeln, die in Aether und Chloroform leicht löslich sind. Ausbeute: 4,5 g,

3,326 mg Substanz: 8,128 mg CO_2; 2,677 mg H_2O

Gef.: 66,65 % C 9,00 % H
Ber.: 66,63 % C 9,16 % H für $C_{11}H_{18}O_3$.

Methoxylbestimmung:

0,1042 g Substanz: 0,1116 AgJ

Gef.: 14,15 % Methoxyl
Ber.: 15,66 % „ für eine Methoxylgruppe.

Wasserabspaltung aus 1-Methylcyklohexanyl-2-brenz-traubensäure

3 g der Säure wurden eine halbe Stunde im Metallbad auf 230-240° erhitzt. Die beim Abkühlen bald erstarrende Masse hatte nach dem Umkristallisieren aus Aether den Schmelzpunkt 201°. Weiße, glänzende Schuppen. Auch aus Petroläther umkristallisierbar. Beim Kochen in Wasser geht die Verbindung wieder in die um ein Mol Wasser reichere Säure über. Ausbeute 2,2 g.

3,489 mg Substanz: 9,253 mg CO_2; 2,668 mg H_2O.

Gef.: 72,33 % C 8,55 % H
Ber: 72,24 % C 8,49 % H für $C_{20}H_{26}O_4$.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher:

5,4 mg Substanz: 50,6 mg Campher: 13,2° Depression
Gef.: 324 ber.: 332 für $C_{20}H_{28}O_4$.

Ein Oxim der Verbindung konnte nicht erhalten werden, vielmehr wurde dabei die 1-Methylcyklohexanyl-2-brenztraubensäure zurückgebildet.

Dehydrierung des Anhydrids der 1-Methyl-cyklohexanyl-2-brenztraubensäure.

2 g des Anhydrids der 1-Methyl-cyklohexanyl-2-brenztraubensäure wurden bei 250° mit 3 g Selen versetzt und 5 Stunden lang bei dieser Temperatur gelassen. Beim Erkalten schied sich

das Selen in einer dicken, braunen Flüssigkeit ab, die in Aether aufgenommen und filtriert wurde. Nach Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand destilliert. 1. Fraktion von 180-190°/12mm 2. Fraktion 195-203°/12 mm. Beide Fraktionen kristallisierten. Die weißen Kristalle der ersten besitzen nach dem Umkristallisieren aus Aether den Schmelzpunkt 176°. Die Substanz wurde wegen der geringen Ausbeute nicht weiter untersucht. Die Kristalle der Fraktion 195-203° wurden aus Aether umkristallisiert. Es sind glänzende, gelbe Schuppen, die bei 229° schmelzen.
Ausbeute: 0,18 g.

2,936 mg Substanz: 8,034 mg CO_2; 1,538 mg H_2O
Gef.: 74,63 % C 5,86 % H
Ber.: 74,51 % C 5,63 % H für $C_{20}H_{18}O_3$.

△3-trans-Oktalon.

1. Aus △3-Oxy-trans-ß-dekalon.

1 g 3-Oxy-trans-ß-dekalon wurden in 96%iger Schwefelsäure gelöst und eine halbe Stunde auf 60° erwärmt; dann auf Eis gegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Aetherauszuges mit Natriumsulfat und Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand unter 12 mm Druck destilliert. Die Hauptmenge ging bei 126-127° über. Es war △3-trans-Oktalon. Ausbeute: 0,6 g.
Bei Anwendung von Chlorzink als wasserentziehendes Mittel war die Ausbeute geringer. Es blieb ein brauner, hochsiedender Rückstand. Das Oktalon entfärbt sofort in der Kälte chloroformige Bromlösung, doch läßt sich das Bromadditionsprodukt nicht isolieren.

0,1093 mg Substanz: 0,319 mg CO_2; 0,0959 mg H_2O.
Gef.: 79,94 % C, 9,41 % H für $C_{10}H_{14}O$

2. Aus 3-Chlor-trans-ß-dekalon

3 g 3-Chlor-trans-2-dekalone wurden kurze Zeit mit 8,4 g Chinolin auf 240° erhitzt. Bei 230° begann eine schwache Reaktion. Das braune Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und die Aetherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers blieb ein brauner Rückstand, der bei 12 mm Druck destilliert wurde. Es ging nur wenig Oktalon über. Die Hauptmenge blieb als brauner, ohne Zersetzung nicht destillierbarer Rückstand im Kolben.

Versuch zur Anlagerung von Butadien an △3-Oktalon zum △3-Dodekahydro-phenanthrenon-14.

3,3 g △3-Oktalon wurden mit 1,2 g Butadien 5 Stunden lang im Bombenrohr auf 180–200° erhitzt. Danach wurde durch Destillation das Ausgangsmaterial abgetrennt. Das zurückbleibende, dicke braune Oel war nicht destillierbar. Es wurde mehrere Male mit Methanol ausgekocht, wobei bis auf einen kleinen Rückstand, alles in Lösung ging. Aus dieser Lösung fiel in der Kälte ein gelbes Oel wieder aus. Die darüber stehende Lösung wurde abgegossen, das Oel in Aether aufgenommen und der Aether abgesaugt. Ausbeute: 0,2 g.

2,849 mg Substanz: 8,580 mg CO_2; 2,601 mg H_2O

Gef.: 82,14 % C 10,21 % H
Ber.: 82,27 % C 9,87 % H für $C_{14}H_{20}O$.

Versuch zur Anlagerung von Jsopren an △3-trans-Oktalon zum △3-Dodekahydro-3-oder-4-methylphenanthrenon-14.

2,7 g △3-Oktalon wurden mit 1,3 g Jsopren im Bombenrohr 6 Stunden lang auf 180–190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde destilliert, wobei 1 g unverbrauchtes Oktalon übergeht. Es blieb als Rückstand ein nicht destillierbares, braunes Oel, das durch mehrmaliges Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther gereinigt wurde. Leicht löslich in Aether, schwer in Methanol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Vermutlich die Verbindung $C_{15}H_{22}O$. Ausbeute: 1 g.

3,017 mg Substanz: 9,213 mg CO_2; 2,540 mg H_2O.

Gef.: 83,23 % C 9,42 % H
Ber: 83,26 % C 9,32 % H für $C_{15}H_{20}O$.

Umsetzung von trans-ß-Dekalon mit Natriumnitrit und Salzsäure

10 g trans-ß-Dekalon wurden in einem schmalen, hohen Schüttelcylinder von 100 ccm Inhalt mit der Lösung von 10 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser versetzt und in Eis gekühlt. Hierzu wurden ganz allmählich unter fortwährendem Schütteln 40 ccm 25%ige Schwefelsäure gegeben. Das Gemisch wurde 8 Stunden in Eis stehen gelassen, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Aetherauszug enthielt unverbrauchtes Dekalon. Nun wurde die alkalische Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Aetherauszuges mit Natriumsulfat und Abdampfen des Aethers blieb ein

fester Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Aether den Schmelzpunkt 168° hatte und als Cyklohexandiessigsäure identifiziert wurde.

II. Umsetzung von 3-Chlor-trans-ß-dekalon mit Natriummalonester.

Eine aus 0,72 g Natrium und 5,1 g Malonester in 100 ccm abs. Aether hergestellte Mischung wurde mit 5 g 3-Chlor-trans-ß-dekalon versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Dabei ging alles in Lösung. Danach wurde mit Salzsäure durchgeschüttelt, die Aetherschicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abgedunstet. Das zurückbleibende Oel wurde destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

1.) 84—90° (12 mm) 2.) 145—163° (12 mm)
3.) 162° (0,5 mm).

Fraktion 84—90° war Malonester. Fraktion 145—163° bestand aus 3-Chlor-trans-ß-dekalon. Fraktion 162° (0,5 mm) war ein dünnflüssiges, farbloses Oel. Es enthielt den 2-trans-Dekalonyl-3-malonester. Es färbte Eisenchloridlösung dunkelbraun.
Ausbeute: 3,5 g.

0,1582 g Substanz: 0,3826 g CO_2; 0,1227 g H_2O.
Gef.: 65,96 % C 8,68 % H
Ber: 65,76 % C 8,45 % H für $C_{17}H_{26}O_5$.

Bei der Destillation blieb ein brauner, zähflüssiger Rückstand. Er wurde mehrere Male mit Petroläther digeriert. Dabei ging ein Teil in Lösung. Der unlösliche Teil wurde in Aether aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Das ausgefallene, zähe, noch mehrere Male auf dieselbe Weise umgefällte Oel wurde durch scharfes Absaugen vom Aether und Petroläther befreit. Es bildete eine hellbraune amorphe Masse. Ausbeute: 1 g.

2,555 mg Substanz: 6,247 mg CO_2; 1,788 mg H_2O
Gef.: 66,68 % C 7,83 % H
Ber.: 66,32 % C 8,42 % H für $C_{21}H_{32}O_6$.

Verseifung des trans-ß-Dekalonyl-3-malonesters zur trans-ß-Dekalonyl-3-malonsäure.

3,5 g des Esters, die in 50 ccm Alkohol gelöst waren, wurden mit 1,5 g gepulvertem Aetzkali versetzt und 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufge-

nommen und ausgeäthert. Der mit Natriumsulfat getrocknete Aetherauszug hinterließ nach Abdampfen des Aethers Spuren des unverseiften Ausgangsmaterials, Die alkalisch ausgeätherte, wässrige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert, der Aetherauszug mit Natriumsulfat getrocknet, und der Aether abgedunstet. Das zurückbleibende Oel kristallisierte. Die aus ß-trans-Dekalonyl-3-malonsäure bestehenden Kristalle wurden aus Aether umkristallisiert. Schmelzpunkt 149—150°. Leicht löslich in Aether und Aethylalkohol, schwerer in Petroläther. Löslich in Sodalösung. Ausbeute: 2,5 g.

3,015 mg Substanz: 6,787 mg CO_2; 1,965 mg H_2O

Gef.: 61,39 % C 7,29 % H
Ber.: 61,39 % C 7,14 % H für $C_{13}H_{18}O_5$.

0,1395 g Substanz: 11,3 ccm n/10 NaOH

Gef.: 45,2 mg NaOH
Ber.: 45,5 mg NaOH für $C_{13}H_{18}O_5$.

trans-ß-Dekalonyl-3-essigsäure.

1 g trans-ß-Dekalonyl -3-malonsäure wurde eine halbe Stunde lang im Metallbad auf 155° erhitzt, wobei sich Kohlensäure abspaltete. Nach Erkalten des Schmelzflusses wurde die wieder erstarrte Masse zerkleinert und aus Petroläther umkristallisiert. Schmelzpunkt: 93°. Die weißen, aus Dekalonylessigsäure bestehenden Kristalle lösen sich in Aether, Petroläther, Aethylalkohol und Sodalösung. Ausbeute: 0,8 g.

3,519 mg Substanz: 8,839 mg CO_2; 2,751 mg H_2O.

Gef.: 68,51 % C 8,75 % H
Ber: 68,57 % C 8,63 % H für $C_{12}H_{18}O_3$.

99,1 mg Substanz: 4,7 ccm n/10 NaOH

Gef.: 18,8 mg NaOH
Ber.: 18,8 mg NaOH für $C_{12}H_{18}O_3$

Verseifung des Dekalyliden-2-glyoxylsäurester--3-malonsäureesters

0,8 g des Esters wurden mit 25 ccm 2%iger Natronlauge 3 Stunden lang gekocht. Darauf wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherauszug hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Aethers ein hellbraunes Oel, den Dekalyliden-2-glyoxylsäure-3-malonsäure-monoäthylester.. Er wurde durch mehrfaches Lösen

in Aether und Fällen mit Petroläther gereinigt. Ausbeute: 0,5 g.

3,195 mg Substanz: 7,361 mg CO_2; 2,216 mg H_2O.
Gef.: 62,83 % C 7,76 % H
Ber.: 62,96 % C 7,46 % H für $C_{17}H_{24}O_6$.

0,1636 g Substanz: 10,1 ccm n/10 NaOH
Gef.: 40,4 mg NaOH
Ber.: 40,4 mg NaOH für $C_{17}H_{24}O_6$

Brenzreaktion mit Dekalyliden-2-glyoxylsäure-3-malonsäure-monoäthylester.

0,8 g des Esters wurden im Metallbad auf 150° erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war, was eine halbe Stunde dauerte. Der erkaltete Schmelzfluss wurde in Sodalösung gelöst und ausgeäthert, der Aetherauszug mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abgedampft. Der Rückstand wurde aus Aether umkristallisiert. Die feinen, weißen Kristalle des Monocarbonsäureesters $C_{16}H_{20}O_2$ haben den Schmelzpunkt 229°.

3,433 mg Substanz: 9,880 mg CO_2; 2,552 mg H_2O
Gef.: 78,49 % C 8,32 % H
Ber.: 78,62 % C 8,25 % H für $C_{16}H_{20}O_2$.

Die alkalisch ausgeätherte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Trocknen des Aetherauszuges mit Natriumsulfat und Abdampfen des Aethers hinterblieb ein braunes Oel der Dicarbonsäure $C_{14}H_{20}O_4$, das durch Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther gereinigt wurde.

2,906 mg Substanz: 7,100 mg CO_2; 2,063 mg H_2O.
Gef.: 66,64 % C 7,94 % H
Ber.: 66,66 % C 7,99 % H für $C_{14}H_{20}O_4$.

0,531 g Substanz: 2,4 ccm n/10 NaOH;
Endwert: 4,0 ccm n/10 NaOH
Gef.: 9,6 mg NaOH; 16 mg NaOH
Ber.: 8,4 mg NaOH für eine Karboxylgruppe
16,8 mg NaOH für zwei Karboxylgruppen.

Nach kurzem Stehen verblaßte die Rotfärbung des Phenolphtaleins und es konnten insgesamt 4 ccm NaOH titriert werden, woraus auf Laktonstruktur geschlossen werden kann.

Kondensation von 3-Oxy-trans-ß-dekalon u. Malonester mit Chlorzink

5 g 3-Oxy-trans-ß-dekalon wurden mit 48 g Malonester und 5 g Chlorzink 6 Stunden lang auf 155° erhitzt, darauf mit Salzsäure durchgeschüttelt, ausgeäthert und die Aetherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, das durch Destillation gereinigt wurde. Unter 12 mm Druck gingen 2 Fraktionen über, die aus unverbrauchtem Malonester und 3-Oxy-trans-ß-Dekalon bestanden. Unter 0,6 mm Druck wurde eine Fraktion bei 185—192° aufgefangen, die kristallisierte. Die Kristalle wurden aus Petroläther umkristallisiert. Schmelzpunkt: 110°. Leicht löslich in Aether, Petroläther, Aceton, Chloroform; unlöslich in Wasser.
Ausbeute: 0,25 g.
0,1216 mg Substanz: 0,3747 mg CO_2; 0,1158 mg H_2O.
Gef.: 84,04 % C 10,65 % H
Ber: 83,86 % C 10,56 % H für $C_{20}H_{30}O$.

III. Umsetzung von trans-ß-Dekalon mit Methylmagnesiumjodid.

Zu dem aus 5 g Magnesium und 19 g Methyljodid hergestellten Grignardreagenz wurden unter Kühlung allmählich 20 g Dekalon gegossen. Nach Beendigung der heftig verlaufenden Reaktion wurde mit Salzsäure vorsichtig angesäuert, ausgeäthert und der Aetherauszug mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Aetherlösung mit Natriumsulfat und Abdunsten des Aethers blieb eine weiße Masse zurück. Beim Umkristallisieren aus Aether kamen feine, weiße Nadeln heraus. Smp. 95°. Löslich in Petroläther, Benzol, Chloroform, Methanol. Ausbeute: 5 g.
4,754 mg Substanz: 13,650 mg CO_2; 5,080 mg H_2O
Gef.: 78,31 % C 11,95 % H
Ber.: 78,50 % C 11,98 % H für $C_{11}H_{20}O$.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher:

5,37 mg Substanz: 55,29 mg Campher; 24° depression
Gef.: 162; ber.: 168 für $C_{11}H_{20}O$

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel verlief negativ. Durch Umsetzen mit p-Toluolsulfochlorid konnte keine Acylverbindung erhalten werden. Nach der Methode Zerewitinoff entwickelte die Verbindung kein Methan.

Wasserabspaltung aus 2-Methyl-2-dekalol.

10 g 2-Methyl-2-dekalol wurden in 95%iger Schwefelsäure gelöst und kurze Zeit auf 30° erwärmt. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Aetherauszug mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers wurde das zurückbleibende dickflüssige Oel rektifiziert. Es wurden unter 12 mm Druck folgende beiden Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: 87—88°, 2. Fraktion 238-241°.

Es blieb ein zäher, brauner Rückstand, der sich nicht destillieren ließ.

Fraktion 87—88° entfärbte alkalische Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte. Brom wird ziemlich träge angelagert.

Ausbeute: 2,7 g. Es ist der Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$.

Gef.: 87,38 % C 12,76 % H
Ber.: 87,94 % C 12,06 % H für $C_{11}H_{18}$

Die Fraktion 238—241° entfärbte weder Kaliumpermanganatlösung noch alkoholische Bromlösung

Ausbeute: 5 g.

0.1181 g Substanz: 0,3832 g CO_2; 0,1240 g H_2O

Gef.: 88,50 % C 11,75 % H
Ber.: 87,94 % C 12,06 % H für $C_{22}H_{36}$.

Diese Arbeit wurde im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin (Direktor Prof. Dr. ing. e. h. Binz) auf Veranlassung von Herrn Privat-Dozent Dr. E. Lehmann ausgeführt. Ich bin Herrn Privat-Dozent Dr. E. Lehmann für seine Unterstützung und Beratung zu großem Dank verpflichtet.

LEBENSLAUF

Am 9. Februar 1907 wurde ich, Brigitta Krätschell, als Tochter des Pfarrers Dr. Johannes Krätschell zu Berlin-Weißensee geboren. Ich besuchte von Ostern 1913 bis Ostern 1915 die Gemeindeschule in Berlin-Heinersdorf, von Ostern 1915 bis Oktober 1921 das Lyzeum in Berlin-Weißensee. Oktober 1921 trat ich in die Untertertia des Gymnasiums der Staatl. Augusta-Schule in Berlin-Schöneberg ein, wo ich Ostern 1927 die Reifeprüfung bestand. Mit dem Sommersemester 1927 begann ich mein chemisches Studium in Rostock. Dann wechselte ich mehrfach die Universitäten Berlin, Tübingen, Rostock. Mein 1. Verbandexamen legte ich im Mai 1930, mein 2. im Juni 1932 bei Herrn Prof. Dr. Binz an der Landwirtschaftlichen Hochschule ab. Von Juli 1932 bis Januar 1934 war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.